

引用本文

谌庭苇,刘勇.KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸机理研究[J].消防科学与技术,2026,45(5):9—13.

Chen Tingwei, Liu Yong. Research on the mechanism of KHCO₃ in suppressing two-phase explosion of polypropylene/propylene[J]. Fire Science and Technology, 2026, 45(5): 9—13.

KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸机理研究

谌庭苇¹, 刘勇^{1,2,3}

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 地下空间防火防爆材料与装备湖南省工程研究中心, 湖南 湘潭 411201;

3. 火灾爆炸防控与应急技术湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要:为探究KHCO₃抑制剂对聚丙烯/丙烯两相爆炸抑制机理,通过火焰传播特性、热解特性以及化学反应动力学机理分析,从物理作用和化学作用2个方面对抑制机理进行分析,揭示了阻断爆炸反应的进程。结果表明,KHCO₃对不同浓度配比的聚丙烯/丙烯两相爆炸均具有抑制作用。KHCO₃受热分解吸收大量的热量,分解产生的碳酸盐会附着在PP粉尘表面,使得PP粉尘熔点从160℃升高至222℃。同时,KOH+H $\rightleftharpoons$ K+H₂O反应消耗·H的最大速率值最高,为-0.007 45 mol/(cm³·s)。反应KOH+OH $\rightleftharpoons$ KO+H₂O消耗·OH的最大速率值最高,为-0.011 34 mol/(cm³·s)。高温下KHCO₃在火焰前缘生成气态K与KOH,通过K $\rightleftharpoons$ KOH循环持续捕获·H与·OH,转化为H₂O,实现爆炸抑制。

关键词:聚丙烯;丙烯;混合爆炸;KHCO₃;抑制机理

中图分类号:X913.4;TQ086.2

文献标志码:A

DOI:10.20168/j.1009-0029.2026.05.0009.05

Research on the mechanism of KHCO₃ in suppressing two-phase explosion of polypropylene/propylene

Chen Tingwei¹, Liu Yong^{1,2,3}

(1. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China; 2. Hunan Engineering Research Center for Fire and Explosion Prevention Materials and Equipment, Xiangtan Hunan 411201, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Fire and Explosion Control and Emergency Technology, Xiangtan Hunan 411201, China)

Abstract: To investigate the inhibition mechanism of KHCO₃ inhibitor on polypropylene/propylene two-phase explosion, the inhibition mechanism was analyzed from both physical and chemical aspects by examining flame propagation characteristics, pyrolysis characteristics and chemical reaction kinetic mechanism, revealing the interruption of the explosion reaction process. The results show that KHCO₃ exhibits an inhibitory effect on polypropylene/propylene two-phase explosions with different concentration ratios. KHCO₃ decomposes under heating and absorbs a large amount of heat, and the carbonate produced by decomposition adheres to the surface of PP dust, raising the melting point of PP dust from 160℃ to 222℃. Meanwhile, the maximum consumption rate of ·H by the reaction KOH + H $\rightleftharpoons$ K + H₂O reaches the highest value of -0.007 45 mol/(cm³·s). The maximum consumption rate of ·OH by the reaction KOH + OH $\rightleftharpoons$ KO + H₂O reaches the highest value of -0.011 34 mol/(cm³·s). At high temperatures, KHCO₃ generates gaseous K and KOH at the flame front, which continuously

作者简介: 谌庭苇, 湖南科技大学在读硕士研究生, 主要从事抑制粉尘爆炸方面的研究, 湖南省湘潭市雨湖区北二环路, 411201。

通信作者: 刘勇, 湖南科技大学副教授, 博士, 主要从事危化品道路运输安全、海泡石防火阻燃方面的研究, yliul@hnust.edu.cn。

收稿日期: 2025-10-13; **修回日期:** 2025-12-16

scavenge $\cdot\text{H}$ and $\cdot\text{OH}$ through the $\text{K} \rightleftharpoons \text{KOH}$ cycle and convert them into H_2O , thereby achieving explosion suppression.

Key words: polypropylene; propylene; mixed explosion; KHCO_3 ; inhibition mechanism

聚丙烯(PP)是以丙烯为原料,通过聚合反应制成的一种性能优良的热塑性合成树脂。在工业生产、造粒、抛光、打磨和运输等过程中,都存在着高质量浓度的聚丙烯粉尘与丙烯共存的现象。已有研究表明,可燃气体与粉尘混合后,即使二者浓度都低于爆炸下限仍有可能发生爆炸,且爆炸危险性和危害性明显高于单相气体和粉尘。一旦产生一定能量的静电、火花、机械热表面、摩擦等火源,极易发生气粉两相爆炸。因此,开展聚丙烯/丙烯两相爆炸灾害防治技术研究具有重要意义。

抑爆是减轻粉尘爆炸后果的有效手段,已有研究大多使用无机盐抑制剂减轻和抑制有机粉尘爆炸。 KHCO_3 作为一种低成本、环境友好的抑制剂受到了广泛关注。ROOSENDANS D等^[1]和BABUSHOK V I等^[2]研究了添加 KHCO_3 的预混甲烷/空气火焰的燃烧速度和温度,结果发现, KHCO_3 可显著抑制甲烷/空气爆炸,降低火焰的燃烧速度和温度。除了与火焰的热相互作用等物理抑制作用之外,含钾的无机盐抑制剂还具有化学抑制作用。周建华^[3]通过试验和数值模拟,研究了 KHCO_3 对100 nm PMMA 粉尘爆炸的火焰抑制机理。结果表明, KHCO_3 的加入明显降低了链式反应过程中关键火焰自由基($\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$)的摩尔分数。对于 KHCO_3 颗粒,催化循环K和KOH的形成将 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 转化为稳定的燃烧产物 H_2O ,导致较低的火焰速度和火焰温度。可以看出, KHCO_3 抑制粉尘爆炸的有效性已得到证明。然而,针对 KHCO_3 抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸特性的抑制影响和抑制机理还有待验证和分析。

基于此,本文选取了 KHCO_3 作为抑制剂,利用自制的气粉两相爆炸试验平台,探究 KHCO_3 抑制剂对聚丙烯/丙烯两相爆炸的抑制特性及机制,以期为环氧树脂工业安全生产提供理论指导。

1 试验材料与装置

1.1 试验材料

研究使用的聚丙烯粒径小于100 μm ,丙烯纯度为99.9%, KHCO_3 粉体为分析纯。通过研磨机将抑制剂晶体研磨成粉末状,再通过振动筛筛选出粒径小于100 μm 的粉末,粒径分布及电镜图如图1所示。

1.2 试验系统

气粉两相爆炸试验系统示意图见图2。系统由小型燃烧管道、喷粉系统、点火系统、热电偶、高速摄像机、时序控制器和数据采集仪组成。其中,小型燃烧

管道(8 cm×8 cm×60 cm)左、右两侧为不锈钢板,前后两侧为亚克力板,便于摄像机捕捉爆炸火焰传播行为。喷粉系统由储气压力罐、喷嘴、压力表、电磁阀、丙烯气瓶和空气管路组成,其中喷粉压力0.4 MPa,喷粉时间0.5 s,点火延迟时间0.5 s。为了防止高压电火花对电极的氧化,点火系统采用熔点高于3 000 $^{\circ}\text{C}$ 的钨丝作为点火电极。采用直径为25 μm 的R型热电偶为温度测量元件。热电偶结点处的对流换热明显大于辐射和传导换热,因此应考虑热惯性对热电偶的影响。补偿温度值由式(1)确定^[4]。

$$T = T_m + 8.75 \times 10^{-3} \times \frac{dT_m}{dt} \quad (1)$$

式中: T_m 为热电偶记录的火焰温度, $^{\circ}\text{C}$; T 为准确的火焰温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

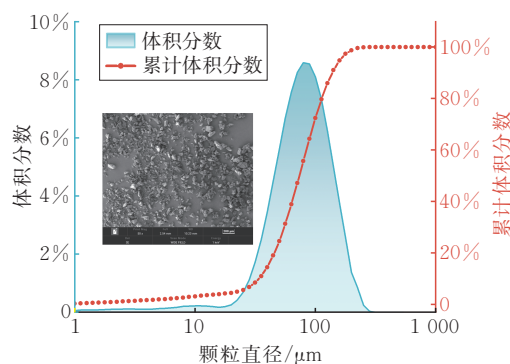


图1 KHCO_3 粉末的粒度分布和SEM图像

Fig. 1 Particle size distribution and SEM image of KHCO_3 powder

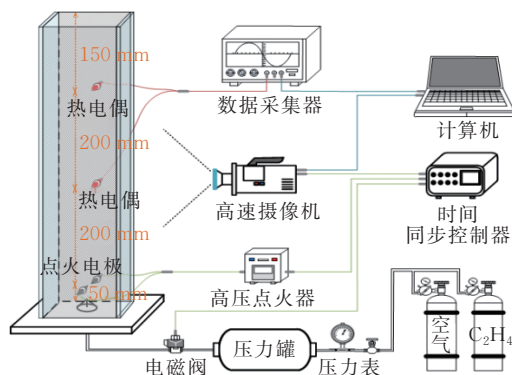


图2 气粉两相爆炸试验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gas-particle two-phase explosion test system

1.3 试验工况

本试验分为6种工况,见表1,聚丙烯质量浓度均为300 g/m^3 ,在此基础上加入不同体积分数的丙烯和不同质量浓度的 KHCO_3 抑制剂。

表1 试验工况

Table 1 Experimental conditions

工况	1	2	3	4	5	6
丙烯体积分数	0%	0%	2%	2%	4%	4%
KHCO ₃ 质量浓度/g/m ³	100	200	100	300	100	600

2 动力学模型

由于气粉两相混合燃烧和固态抑制剂的分解过程极其复杂,为了反映KHCO₃抑制剂对聚丙烯/丙烯两相爆炸的抑制机理,做出以下基本假设。

1)不研究聚丙烯粉尘粒子的点火过程,反应过程采用稳态近似^[5]。假设聚丙烯粉尘完全燃烧,热解气相产物主要为H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆、C₃H₈、C₄H₈^[6]。

2)初始时刻抑制剂完全分解,仅考虑气相产物的抑制作用,模拟过程忽略未知固态产物的影响。

3)KHCO₃分解过程简化为:KHCO₃→KOH+CO₂^[7]。

4)反应机制中所有组分的热力学数据来源于NIST^[8]热力学数据库、BURCAT A^[9]热力学数据库以及BABUSHOK V I等^[2]和周建华^[3]的相关研究,含钾物质的反应由46个基元反应和10种物质组成。

试验选择CHEMKIN软件中的封闭0维反应器。忽略流动、扩散和空间维度的影响,旨在分析在近似于试验火焰区的高温高压条件下,KHCO₃抑制剂的影响机制。设置初始压力为0.1 MPa,容积为5 L(爆炸腔体体积),初始温度为970 K。

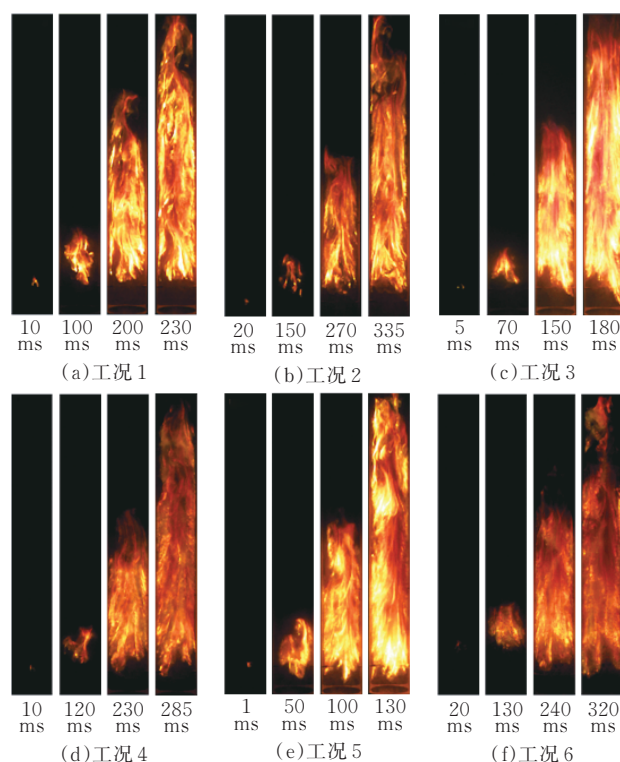
3 试验结果与讨论

3.1 火焰传播特性

3.1.1 火焰传播行为

图3为不同质量浓度KHCO₃抑制不同体积分数丙烯和300 g/m³聚丙烯粉尘爆炸的火焰传播行为。图3(a)、(b)分别为工况1和工况2下KHCO₃抑制聚丙烯爆炸的火焰传播行为。单一的300 g/m³的聚丙烯粉尘云爆炸火焰在150 ms传播至燃烧室顶部^[10],加入100 g/m³和200 g/m³ KHCO₃抑制剂后,火焰传播时间分别延长至230、335 ms。添加KHCO₃使得火焰颜色发生变化,这是因为KHCO₃分解后会产生钾离子(K⁺),钾离子在燃烧时会呈现紫色或淡紫色火焰。因此,添加KHCO₃抑制剂后,火焰颜色会变暗,呈现暗黄色。图3(c)、(d)分别为工况3和工况4下KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸的火焰传播行为。可以看出,KHCO₃质量浓度为100 g/m³时,加入2%丙烯气体后,火焰燃烧强度和亮度明显增强,火焰传播时间缩短至180 ms。当KHCO₃质量浓度增加到300 g/m³时,火焰燃烧强度和亮度降低,火焰传播时间延长至285 ms,同时火焰锋面变得不规则,结构离散。图3(e)、(f)分别为工况5和工况6下KHCO₃抑

制聚丙烯/丙烯两相爆炸的火焰传播行为。

图3 KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播过程Fig. 3 Propagation process of polypropylene/propylene two-phase explosion flame inhibited by KHCO₃

丙烯体积分数增大至4%时,100 g/m³ KHCO₃作用下的聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播时间缩短至130 ms,火焰出现向下传播。当KHCO₃质量浓度增加到600 g/m³时,火焰燃烧强度和亮度明显减弱,火焰传播时间延长至320 ms,管道下端火焰先向上传播,130 ms后开始向上、向下同时传播。

3.1.2 火焰传播速度

图4为KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播速度。6种工况的最大火焰传播速度分别为9.16、6.32、10.33、8.03、14.26、7.43 m/s,平均火焰传播速度分别为3.87、2.65、4.94、3.12、6.84、2.73 m/s。可以看出,加入KHCO₃抑制剂后,火焰传播速度明显下降,且随着KHCO₃质量浓度的增加,抑制效果逐渐增强。丙烯气体的添加会诱导混合物的爆炸过程由扩散燃烧向预混气相燃烧转变,促进爆炸发生,加快火焰传播,使混合体系的爆炸更难抑制。

3.1.3 火焰传播瞬时温度

图5为KHCO₃抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播瞬时温度,6种工况的最高火焰温度分别为781.3、512.1、818.1、667.4、941.1、400.1 ℃。可以看出,加入KHCO₃抑制剂后,火焰传播瞬时温度明显下降。抑制剂质量浓度越高,温度下降幅度越大。

综上,KHCO₃抑制剂对聚丙烯/丙烯两相爆炸火

焰抑制效果随着抑制剂质量浓度的增加而增强。抑制效果可以归结为2个方面。首先, KHCO_3 在高温下会分解生成 CO_2 , 可以稀释燃烧区域的氧气, 减少可燃气体与氧气混合, 使燃烧难以维持。其次, KHCO_3 粉末热解过程中从燃烧区吸收热量, 产生一定的物理抑制作用。最后, KHCO_3 粉末会覆盖在燃烧物表面, 形成隔离层, 阻止氧气和可燃气体与燃烧物的接触, 进一步抑制燃烧。也就是说, 不同质量浓度的 KHCO_3 抑制剂可以通过降低燃烧反应速率和干扰燃烧区对聚丙烯以及聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播起到一定的抑制作用。

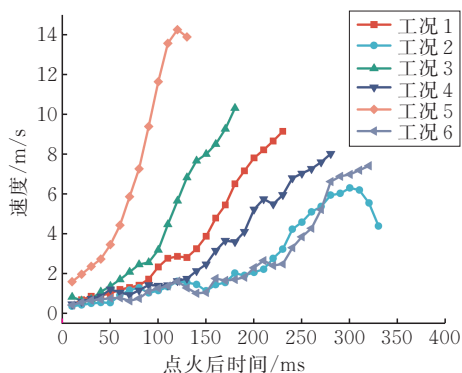


图4 KHCO_3 抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播速度

Fig. 4 Propagation rate of polypropylene/propylene two-phase explosion flame inhibited by KHCO_3

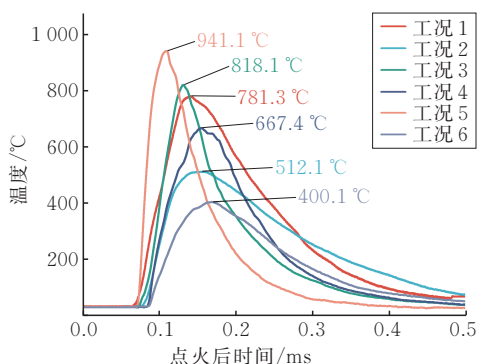


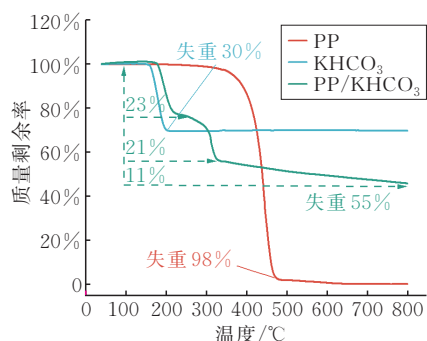
图5 KHCO_3 抑制聚丙烯/丙烯两相爆炸火焰传播瞬时温度

Fig. 5 Instantaneous flame temperature of polypropylene/propylene two-phase hybrid explosion inhibited by KHCO_3

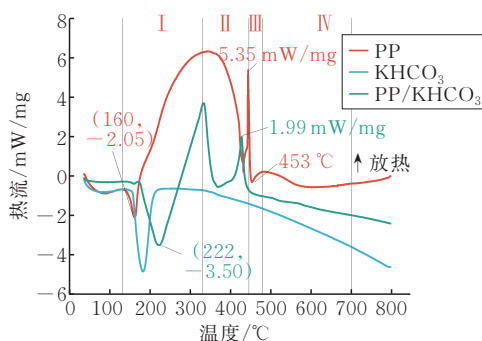
3.2 热解特性分析

图6为升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气氛围下, PP、 KHCO_3 和 PP/ KHCO_3 (PP/ KHCO_3 质量均为 5 mg) 的热解特性曲线。如图6(a)所示, PP 粉尘粒子在约 341°C 时开始分解, 473°C 时完全分解, 完全燃烧最终质量损失为 98%。 KHCO_3 在约 154°C 时开始分解, 整个过程只有一个快速分解阶段, 200°C 时完全分解, 质量损失 30%。添加 KHCO_3 后, PP/ KHCO_3 经历 3 个分解阶段, 150°C 开始第一次分解, 主要为 KHCO_3 的热解, 质量损失 23%。 220°C 时发生第二次

分解, 主要为 PP 吸热分解成熔融态液体, 此阶段质量损失 21%。 312°C 时发生第三次分解, 质量损失速率缓慢下降, 主要是 KHCO_3 热解产生的 K_2CO_3 和 PP 的熔融态中间产物开始缓慢分解, 此阶段质量损失 11%。添加 KHCO_3 后 PP 总质量损失为 55%。



(a) 质量损失



(b) 热流变化

图6 PP、 KHCO_3 和 PP/ KHCO_3 的热解特性曲线

Fig. 6 Pyrolysis characteristic curves of PP, KHCO_3 , and PP/ KHCO_3

PP、 KHCO_3 、PP/ KHCO_3 混合物的热流变化曲线如图6(b)所示。 $130\sim 330^\circ\text{C}$ 为第 I 阶段: 熔化分解阶段。 3 种试样均出现吸热峰, 表明此温度范围内发生了分解反应, 吸收了热量。 聚丙烯粉尘的吸热峰为粒子的熔点, 添加抑制剂后, 由于 KHCO_3 在此温度受热分解, PP/ KHCO_3 的熔点明显升高, 从 160°C 升高至 222°C 。 熔化分解反应放出大量热量, 随后进入第 II 阶段: 热解反应第一阶段。 此阶段吸热峰是由于聚丙烯粒子发生热解反应。 添加抑制剂后会小幅度降低热解温度, 但是热解放出的热量从 $5.35\text{ mW}/\text{mg}$ 下降至 $1.99\text{ mW}/\text{mg}$ 。 结合质量损失曲线可知, 仅部分聚丙烯粒子发生热解, 表明 KHCO_3 抑制了热解反应。 $446\sim 480^\circ\text{C}$ 为第 III 阶段: 热解反应第二阶段。 聚丙烯粉尘的吸热峰为粒子产生的环状化合物等再次进行热解反应。 添加抑制剂后, 吸热峰消失, 说明聚丙烯未进行热解反应第二阶段。 随后进入第 IV 阶段: 产物分解阶段。 这一阶段主要为 PP 和 KHCO_3 热解产生的重油和蜡、 K_2CO_3 开始吸热, 但未发生分解反应。 结果表明, KHCO_3 率先分解, 吸收反应热量, 降低燃

烧热释放量,提高聚丙烯粉尘熔点,同时抑制二次热解反应,从而达到抑制聚丙烯粉尘燃烧的目的。

3.3 化学反应动力学机理分析

图7为 KHCO_3 对聚丙烯/丙烯两相爆炸中 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 最大反应生成速率的影响。由图7可知,未加抑制剂时,反应消耗 $\cdot\text{OH}$ 的速率值最大。加入 KHCO_3 颗粒后, $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的最大速率值均显著降低。其中, $\text{KOH}+\text{H} \rightleftharpoons \text{K}+\text{H}_2\text{O}$ 消耗 $\cdot\text{H}$ 的最大速率值最大,为 $-0.00745 \text{ mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{s})$ 。 $\text{KOH}+\text{OH} \rightleftharpoons \text{KO}+\text{H}_2\text{O}$ 消耗 $\cdot\text{OH}$ 的最大速率值最大,为 $-0.01134 \text{ mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{s})$,同时加速了 H_2O 的生成。 $\text{KOH}+\text{H} \rightleftharpoons \text{K}+\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}+\text{OH}+\text{M} \rightleftharpoons \text{KOH}+\text{M}$ 两个基元反应形成了 K 和 KOH 催化循环,促使 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 重组生成更加稳定的 H_2O 。同时, $\text{KOH}+\text{OH} \rightleftharpoons \text{KO}+\text{H}_2\text{O}$ 进一步消耗 $\cdot\text{OH}$ 。

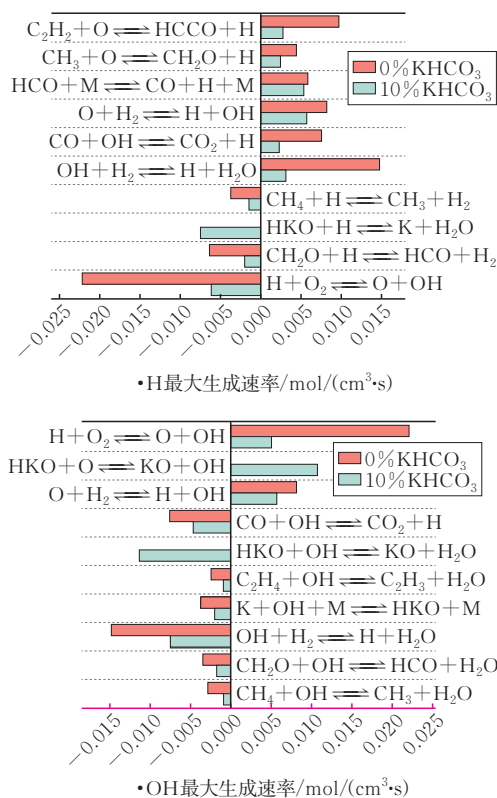


图7 KHCO_3 对 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 最大反应生成速率的影响

Fig. 7 Influence of KHCO_3 on the maximum reaction rate of $\cdot\text{H}$ and $\cdot\text{OH}$

3.4 爆炸抑制机理分析

KHCO_3 抑制爆炸的原因主要有2方面。一是 KHCO_3 受热分解温度低于聚丙烯粉尘的热解温度, KHCO_3 受热分解会吸收大量热量,同时分解产生的 K_2CO_3 会附着在聚丙烯粉尘表面,起到耐热和隔热作用,使得聚丙烯粉尘需要吸收更多热量才能发生热解反应。二是生成的 H_2O 进一步降低爆炸反应链温

度,同时 CO_2 降低燃烧气体浓度。

4 结论

1)加入 KHCO_3 后,火焰传播瞬时速度和温度明显下降。随着抑制剂质量浓度的增加,火焰传播速度和瞬时温度均下降,且抑制剂质量浓度越高,下降幅度越大。不同质量浓度的 KHCO_3 抑制剂可以通过降低燃烧反应速率和干扰燃烧区对火焰传播起到一定的抑制作用。

2) KHCO_3 可以吸收反应热量,降低燃烧热释放量,提高聚丙烯粉尘熔点,同时抑制二次热解反应,从而达到抑制聚丙烯粉尘燃烧的目的。同时, KHCO_3 可以有效降低燃烧速率以及热释放率。

3) KHCO_3 的抑制机理主要包括受热分解吸收反应产热,同时分解产生的 K_2CO_3 会附着在聚丙烯粉尘表面,使得聚丙烯粉尘需要吸收更多的热量才能发生热解反应。另外,生成的 H_2O 进一步降低爆炸反应链温度, CO_2 降低反应区气体浓度。

参考文献:

- [1] ROOSENDANS D, VAN W K, HOLME M N, et al. Experimental investigation of explosion mitigating properties of aqueous potassium carbonate solutions[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2017, 46: 209—226.
- [2] BABUSHOK V I, LINTERIS G T, HOORELBEKE P, et al. Flame inhibition by potassium-containing compounds[J]. Combustion Science and Technology, 2017, 189(12): 2039—2055.
- [3] 周建华. 纳米 PMMA 粉尘爆炸抑制机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [4] 甘波. 乙烯/聚乙烯混合爆炸火焰传播机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [5] 罗振敏. 瓦斯爆炸抑制材料的特性及抑爆作用研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2009.
- [6] JUNG S H, CHO M H, KANG B S, et al. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 277—284.
- [7] WANG Y, YANG J J, HE J, et al. Inhibition Effect of KHCO_3 and KH_2PO_4 on Ethylene Explosion[J]. ACS Omega, 2023, 8(8): 7566—7574.
- [8] NIST. JANAF thermochemical tables, fourth edition[DB]. 1998. <https://janaf.nist.gov/>.
- [9] BURCAT A. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables[DB]. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>.
- [10] ZHANG S L, YAN X, WEN Z, et al. Study on flame propagation characteristic and mechanism of polypropylene dust explosion[J]. Powder Technology, 2024, 440: 119794.

(责任编辑:李艳娜)